

Необходимые параметры найдены методом наименьших квадратов следующими (в кДж/моль): $p_0=24,27$, $k = 2,792$, $l = 3,39$, $k^2=0,462$, $l^2 = -2,26$.

СХЕМА ОЦЕНКИ СВОЙСТВ АЛКАНОВ С ТОПОЛОГИЧЕСКИМ ИНДЕСОМ, УЧИТЫВАЮЩИМ ПЕРВОЕ ОКРУЖЕНИЕ ПО С-С СВЯЗЯМ

Шрайнер А.А.

Тверской государственный университет
170002, г.Тверь, Садовый пер., д. 35, корп.3
smolyakov@inbox.ru

Для изучения корреляционных зависимостей «структура – свойство алкана» в работе использована аддитивная схема Бенсона

$$P_{C_nH_{2n+2}} = \sum_i^4 k_i p_i \quad (1)$$

где в (1) p_i – парциальные вклады фрагментов $-C_i-$, охватывающих атомы С и их ближайшее окружение, а k_i ($i = 1, 2, 3, 4$) – число таких фрагментов. Схема (1) содержит 4 параметра. Введем топологический индекс, учитывающий первое окружение по С-С-связям алканов:

$$p_3 = \chi_{C...C}^{-CC-} = \sum_{i,j=2; j \leq i}^4 [(i-1)(j-1)]^{\frac{1}{2}} n_{ij} \quad (2)$$

С учетом (1) и (2) расчетная схема для алканов запишется в виде

$$P_{C_nH_{2n+2}} = \sum_i^4 k_i p_i + \sum_{i,j=2; j \leq i}^4 [(i-1)(j-1)]^{\frac{1}{2}} p_{ij} \quad (3)$$

где p_i – вклады (в свойство Р алкана) фрагментов $-C_i-$, p_{ij} – суммарный вклад (в неявном виде) фрагментов C_2-C_2 , C_2-C_3 , C_2-C_4 , C_3-C_3 , C_3-C_4 , C_4-C_4 , охватывающих ближайшее окружение связи C_i-C_j , а k_i ($i = 1, 2, 3, 4$) и ТИ $\chi_{C...C}^{-CC-}$ – суммарное число таких фрагментов. Схема (3) содержит 5 исходных постоянных. Так, например, для расчета $\Delta_f H_{298,16, \text{газ}}^0$ алканов численные значения параметров схемы (3) найдены мнк следующими, (в кДж/моль): $p_1 = -47,304$, $p_2 = -13,275$, $p_3 = 8,655$, $p_4 = 28,794$, $p_{ij} = -7,734$. Результаты тестирования $\Delta_f H_{298,16, \text{газ}}^0$ нонанов и отклонения (опыт – расчет) по (3), представлены в таблице.

Таблица. Коэффициенты расчетной схемы оценки (3) свойств и экспериментальные [1] и рассчитанные $\Delta_f H_{298,16, \text{газ}}^0$ нонанов, кДж/моль

Алкан	Числа параметров					$\Delta_f H_{298,16, \text{газ}}^0$		
	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	p ₃	Опыт	Расчет	Откл.
3,3e5	4	4	0	1	2,3094	-231,84	-231,38	-0,45
2,3m3e5	5	2	1	1	1,5629	-	-237,71	-
2,4m3e5	5	1	3	0	1,7071	-227,94	-237,03	9,09
2,3,3,4m5	6	0	2	1	0,8165	-236,10	-244,03	7,93
2,2m3e5	5	2	1	1	1,8225	-231,67	-239,71	8,04
2,2,3,3m5	6	1	0	2	0,9107	-237,11	-246,55	9,44
2,2,3,4m5	6	0	2	1	0,9082	-236,86	-244,74	7,88
2,2,4,4m5	6	1	0	2	1,1547	-241,84	-248,44	6,60
2,2m7	4	4	0	1	3,5774	-246,14	-241,19	-4,95
2m4e6	4	3	2	0	2,8284	-	-233,60	-
3m3e6	4	4	0	1	2,7321	-	-234,65	-
2m3e6	4	3	2	0	2,9142	-	-234,27	-
2,3,3m6	5	2	1	1	1,9856	-239,79	-240,98	1,19
2,2,3m6	5	2	1	1	2,1154	-241,42	-241,98	0,56
3m4e6	4	3	2	0	2,6213	-	-232,00	-
3,3,4m6	5	2	1	1	1,6927	-236,06	-238,71	2,65
3,4,5m6	5	1	3	0	1,7071	-	-237,03	-
2,2,4m6	5	2	1	1	1,9916	-243,17	-241,02	-2,15
3,3m7	4	4	0	1	3,1547	-241,58	-237,92	-3,66
3e7	3	5	1	0	4,1213	-	-231,50	-
2m8	3	5	1	0	4,7071	-	-236,04	-
3m8	3	5	1	0	4,4142	-	-233,77	-

Как видно из таблицы, схема (3) с ТИ p_3 различает изомеры нонанов и имеет более хорошие статистические характеристики, чем по (1).

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ПОЛИНОМЫ И СХЕМА РАСЧЕТА СВОЙСТВ МЕРКАПТАНОВ

Смирнова О.Ю.

Тверской государственный университет
170002, г.Тверь, Садовый пер., д. 35, корп.3
smolyakov@inbox.ru

На основе коэффициентов характеристических полиномов (КХП) матриц смежности A неоднородных молекулярных графов (НМГ) моле-